



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 033 361
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80106518.6

(51) Int. Cl.³: C 08 K 9/10

(22) Anmeldetag: 24.10.80

(30) Priorität: 08.12.79 DE 2949537

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.81 Patentblatt 81/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Staendek, Horst, Dr.
von-Meer-Strasse 15
D-5042 Erftstadt(DE)

(72) Erfinder: Dany, Franz-Josef, Dr.
Heddinghovener Strasse 47
D-5042 Erftstadt(DE)

(72) Erfinder: Kandler, Joachim, Dr.
Amselweg 10
D-5042 Erftstadt(DE)

(72) Erfinder: Adam, Wilhelm, Dr.
Schwalbenstrasse 15
D-6078 Neu-Isenburg(DE)

(54) Teilchenförmiges Mittel zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen.

(57) Die Erfindung betrifft ein teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel
$$H_{n-m} + (NH_4)_m P_n O_{3n+1}$$

In welchen eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen und ist dadurch gekennzeichnet, daß es aus

- a) etwa 75 bis 99 Gew% Ammoniumpolyphosphat und
- b) etwa 1 bis 25 Gew% eines gehärteten, wasserunlöslichen Polykondensationsproduktes aus Melamin und Formaldehyd, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt, besteht.

EP 0 033 361 A2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 79/H 047

- 5 Teilchenförmiges Mittel zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen
- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten zur Verhinderung der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen.
- 15 Es ist generell bekannt, Ammoniumpolyphosphate als Flammeschutzmittel für Kunststoffe zu verwenden. Beispielsweise beschreibt die Deutsche Auslegeschrift 12 83 532 ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanen aus hochmolekularen Polyhydroxylverbindungen, Polyisocyanaten und Katalysatoren, wobei ein Ammoniumpolyphosphat der allgemeinen Formel $H_{(n-m)+2}(\text{NH}_4)_m\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, in der n eine ganze Zahl mit einem über 10 liegenden Durchschnittswert ist, m eine ganze Zahl bis maximal n+2 bedeutet und m/n zwischen etwa 0,7 und 1,1 liegt, als Flammeschutzmittel -Zusatz vorgeschlagen wird.
- 20
- 25

Obgleich Ammoniumpolyphosphate der vorgenannten allgemeinen Formel beim Einsatz in Polyurethanen letzteren einen guten Flammeschutz verleihen, sind sie mit dem Nachteil behaftet, daß sie nicht ausreichend wasserunlöslich sind und deshalb im Laufe der Zeit durch Witterungseinflüsse aus dem Kunststoff ausgewaschen werden. Wie aus Spalte 3 der DE-AS 12 83 532 ersichtlich, besitzen die dort als praktisch wasserunlöslich bezeichneten Ammoniumpolyphosphate dennoch eine beachtliche Löslichkeit in Wasser, indem beim Aufschlämmen von 10 g des Ammoniumpolyphosphats in 100 m^3 Wasser bei 25° C bis zu

5 g des Ammoniumpolyphosphates gelöst werden, d. h. daß die löslichen Anteile des Ammoniumpolyphosphates bis zu 50 % der eingesetzten Menge betragen.

- 5 Es bestand somit die Aufgabe, Mittel und Wege zur Verminderung der Löslichkeit von Ammoniumpolyphosphaten in Wasser zu finden, so daß die Gefahr des Auswaschens des Ammoniumpolyphosphates beim Einsatz als Flammeschutzmittel in Kunststoffen durch Witterungseinflüsse möglichst
- 10 weitgehend vermieden wird. Mit vorliegender Erfindung wird ein geeigneter Weg zur Lösung des genannten Problems aufgezeigt.

- Gegenstand der Erfindung ist ein teilchenförmiges Mittel
- 15 auf der Basis von freifließenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der allgemeinen Formel $H_{(n-m)+2}(\text{NH}_4)_m\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verhinderung der Brennbarkeit
- 20 von brennbaren Stoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus
- a) etwa 75 bis 99 Gew% Ammoniumpolyphosphat und
- b) etwa 1 bis 25 Gew% eines gehärteten, wasserunlöslichen Polykondensationsproduktes aus Melamin und Formaldehyd, welches die einzelnen Ammoniumpolyphosphatteilchen umhüllt,
- 25 besteht.
- 30 Das Mittel der Erfindung besitzt im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis 0,05 mm und der Kondensationsgrad n des Ammoniumpolyphosphates ist vorzugsweise eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 100 bis 500, bestimmt nach dem Endgruppen-Titrationsverfahren
- 35 (von Wazer), Griffiter und Mc Cullough, Anal.Chem. 26, Seite 1755 (1954)).

- Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels beträgt der Anteil des Polykondensationsproduktes im Mittel 2,5 bis 10 Gew%. Das Polykondensationsprodukt kann auch ein teilver-
- 5 äthertes, beispielsweise ein methyl- oder äthylver-
äthertes Produkt sein. Insbesondere erwies sich ein
Polykondensationsprodukt als geeignet, das im ungehärteten Zustand ein Pulver darstellt, dessen 50 gew%ige
wässrige Lösung eine dynamische Viskosität von 20 cP
- 10 (mPas), einen pH-Wert bei 20° C von 8,8 bis 9,8 und
eine Dichte bei 20° C von 1,21 bis 1,225 (g/ml) be-
sitzt und im Handel als [®] Madurit MW 390 der Firma
Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main erhält-
lich ist.
- 15 Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung
des vorbeschriebenen Mittels zum Flammfestmachen von
Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen, wobei der Ge-
halt des Mittels im Polyurethanschaum etwa 5 bis 50
- 20 Gew%, bezogen auf die Menge der alkoholischen Kompo-
nente des Polyurethans, beträgt.
- Das Aufbringen des Melamin/Formaldehyd-Harzes auf die Ammoniumpolyphosphat-Teilchen kann beispielsweise derart
- 25 erfolgen, daß man zunächst das Ammoniumpolyphosphat in Methanol suspendiert, die Suspension bis zu einem schwachen Rückfluß des Methanols erhitzt und anschlie-
ßend in die Suspension eine methanolisch/wässrige Lösung des Melamin/Formaldehyd-Harzes eintropft. Nach Ablauf
- 30 einer Nachreaktionszeit von beispielsweise 0,5 bis 2 Stunden wird die Suspension filtriert und der Filter-
rückstand im Stickstoffstrom bei 100° C während 150 bis 180 Minuten getrocknet. Während der Trocknung er-
folgt gleichzeitig die Aushärtung des auf die Ammonium-
- 35 polyphosphat-Teilchen aufgebrachten Harzüberzuges.

Das derart verkapselte Ammoniumpolyphosphat besitzt den Vorteil, daß es praktisch wasserunlöslich ist und in dieser Form beispielsweise für den Einsatz als Flammeschutzmittel in Polyurethanschäumen prädestiniert ist.

- 5 Die Löslichkeitsunterschiede von erfindungsgemäßem Mittel und herkömmlichen Ammoniumpolyphosphaten werden in den nachfolgenden Beispielen dokumentiert.

Durch die Verkapselung des Ammoniumpolyphosphates

- 10 wird dessen bekannte ursprüngliche Wirksamkeit als Flammeschutzmittel für Kunststoffe, insbesondere für Polyurethane, in keiner Weise beeinträchtigt, so daß die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels als Flammeschutzmittel eine Bereicherung des Standes der Technik
15 darstellt.

Beispiel 1

- 20 In einem mit Rührer und Rückflußkühler ausgestatteten Glasgefäß wurden 150 g Ammoniumpolyphosphat mit einem Kondensationsgrad n ~ 700 (®Exolit 263, Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main) in 600 ml Methanol suspendiert und die Suspension erhitzt, bis ein schwacher
25 Rückfluß des Methanols erkennbar war. Anschließend wurden in die Suspension unter Rühren 100 ml einer methanolisch/wäßrigen Lösung von 7,5 g eines Melamin/Formaldehyd-Harzes (®Madurit MW 390, Cassella Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main) im Verlauf von 15 Minuten eingetropft. Nach einer weiteren Nachreaktionszeit von
30 2 Stunden wurde filtriert und der Filterrückstand im Stickstoffstrom bei 100° C 120 Minuten getrocknet, wo- bei der Harzüberzug auf den Phosphat-Teilchen aushärtete.

Es wurden 149,9 g Produkt mit einem Melamin/Formaldehyd-Harzanteil von 5 Gew% erhalten.

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Anteile des erhaltenen Produktes wurde eine Probe von 10 g entnommen, letztere
5 in 100 ml Wasser suspendiert und die Suspension 20 Minuten bei 25° C gerührt. Anschließend wurde der im Wasser ungelöste Anteil des Produktes innerhalb von 40 Minuten sedimentiert und die Lösung dekantiert. 50 ml der noch trüben Lösung wurden in eine Zentrifugenglas
10 gegeben und 40 Minuten bei 15 000 Upm zentrifugiert. Dann wurden 5 ml der zentrifugierten klaren Lösung in eine gewogene Aluminiumschale pipettiert und bei 120° C im Trockenschrank eingedampft. Aus der Menge des Trocken-
rückstandes wurde die Löslichkeit des hergestellten Pro-
15 duktes im Wasser berechnet. Der Wert für die Löslichkeit ist in der Tabelle dargestellt.

Beispiel 2

20 200 g des Ammoniumpolyphosphates entsprechend Beispiel 1 wurden in einem beheizten Kneter auf 100° C erwärmt und anschließend im Verlauf von 15 Minuten mit 100 ml einer methanolisch/wäßrigen Lösung, welche 5 g des in Beispiel 1
25 genannten Melamin/Formaldehyd-Harzes enthielt, versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 100° - 150° C geknetet, wobei das Lösungsmittel verdampfte und das Harz aushärtete. Es wurden 200 g verkapseltes Ammoniumpolyphosphat mit einem Harzanteil von 2,5 Gew% erhalten.

30 Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.

Beispiel 3

- Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch 10 g des Melamin/Formaldehyd-Harzes eingesetzt wurden. Die 5 Produktausbeute betrug 203 g, wobei das Produkt einen Harzanteil von 4,9 Gew% auswies.

Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.

10

Beispiel 4

- Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch 20 g 15 des Melamin/Formaldehyd-Harzes eingesetzt wurden. Die Produktausbeute betrug 211 g, wobei das Produkt einen Harzanteil von 9,5 Gew% auswies.

Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1 20 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.

Beispiel 5

- 25 Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch 40 g des Melamin/Formaldehyd-Harzes eingesetzt wurden. Die Produktausbeute betrug 225 g, wobei das Produkt einen Harzanteil von 17,8 Gew% auswies.
- 30 Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde analog Beispiel 2 verfahren, wobei jedoch kein Melamin/Formaldehyd-Harz zugesetzt wurde.

5

Das Ergebnis des Löslichkeitstestes nach Beispiel 1 für dieses Produkt ist in der Tabelle dargestellt:

T A B E L L E

10

15

Beispiel	I	II	III
1	5,0	13,0	-
2	2,5	12,0	- 45,0
3	4,9	9,4	- 57,0
4	9,5	5,2	- 76,0
5	17,8	4,2	- 81,0
6	-	22,0	-

20

Spalte I: Anteil des Melamin/Formaldehyd-Harzes im Endprodukt (Gew%)

Spalte II: Lösliche Anteile des Endproduktes in Wasser (Gew%) gemäß Löslichkeitstest nach Beispiel 1

25

Spalte III: Prozentuale Abnahme der wasserlöslichen Anteile der erfindungsgemäßen Produkte nach Beispielen 1-5 im Vergleich zur Wasserlöslichkeit des Vergleichsproduktes nach Beispiel 6.

30 Aus der Tabelle geht hervor, daß mit zunehmendem Melamin/Formaldehyd-Harzanteil im Endprodukt der wasserlösliche Anteil des Ammoniumpolyphosphates abnimmt. Im Vergleich zu dem unbehandelten Ammoniumpolyphosphat gemäß Beispiel 6 besitzen die erfindungsgemäßen Produkte eine erheblich ge-
35 ringere Wasserlöslichkeit.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 79/H 047

5 Teilchenförmiges Mittel zur Verhinderung
 der Brennbarkeit von brennbaren Stoffen

10 Patentansprüche

1) Teilchenförmiges Mittel auf der Basis von freiflie-
ßenden, pulverförmigen Ammoniumpolyphosphaten der
allgemeinen Formel

15 $H_{(n-m)+2} (NH_4)_m P_n O_{3n+1}$

20 in welcher n eine ganze Zahl mit einem Durchschnitts-
wert von etwa 20 bis 800 bedeutet und das Verhältnis
von m zu n etwa 1 beträgt, zur Verhinderung der Brenn-
barkeit von brennbaren Stoffen, dadurch gekennzeich-
net, daß es aus

- 25 a) etwa 75 bis 99 Gew% Ammoniumpolyphosphat und
 b) etwa 1 bis 25 Gew% eines gehärteten, wasserun-
 löslichen Polykondensationsproduktes aus Melamin
 und Formaldehyd, welches die einzelnen Ammonium-
 polyphosphatteilchen umhüllt, besteht.
- 30 2) Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 es eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,01 bis
 0,05 mm besitzt.

- 3) Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n eine ganze Zahl mit einem Durchschnittswert von 100 bis 500 ist.
- 5 4) Mittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Polykondensationsproduktes 2,5 bis 10 Gew% beträgt.
- 5) Mittel nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet,
10 daß das Polykondensationsprodukt ein un- oder teilver-
äthertes Produkt ist.
- 6) Mittel nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet,
daß das Polykondensationsprodukt im ungehärteten
15 Zustand ein Pulver darstellt, dessen 50 %ige wässe-
rige Lösung eine dynamische Viskosität von 20 mPa . s,
einen pH-Wert bei 20° C von 8,8 bis 9,8 und
eine Dichte bei 20° C von 1,21 bis 1,225 (g/ml)
besitzt. (R[®] Madurit MW 390 der Firma Cassella
20 Aktiengesellschaft, Frankfurt/Main)
- 7) Verwendung des Mittels nach Anspruch 1 - 6 zum Flamm-
festmachen von Polyurethanen bzw. Polyurethanschäumen,
wobei der Gehalt des Mittels im Polyurethanschaum
25 etwa 5 bis 50 Gew%, bezogen auf die Menge der
alkoholischen Komponente des Polyurethans, beträgt.